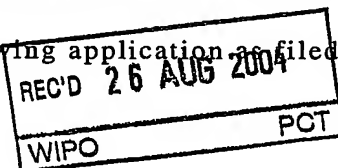


13. 7. 2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.



出 願 年 月 日  
Date of Application: 2003年 7月15日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2003-274819  
[ST. 10/C]: [JP2003-274819]

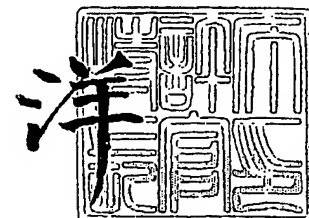
出 願 人  
Applicant(s): アイシン精機株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 8月13日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 P000014181  
【提出日】 平成15年 7月15日  
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿  
【国際特許分類】 H01M 8/04  
【発明者】  
    【住所又は居所】 愛知県刈谷市朝日町 2 丁目 1 番地 アイシン精機株式会社内  
    【氏名】 謝 剛  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000000011  
    【氏名又は名称】 アイシン精機株式会社  
    【代表者】 豊田 幹司郎  
【代理人】  
    【識別番号】 100081776  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 大川 宏  
    【電話番号】 (052)583-9720  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 009438  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

電解質膜と前記電解質膜を挟む共に触媒金属を担持したアノード極及びカソード極とをもつ膜電極接合体を搭載する燃料電池を運転する燃料電池の運転方法において、

前記カソード極に酸化剤を供給すると共に、前記アノード極に燃料を供給して発電し、時間が経過したら前記膜電極接合体の表裏を反転させて、反転前の前記アノード極を前記カソード極に変更すると共に、反転前の前記カソード極を前記アノード極に変更する変更操作を行い、

前記変更操作後に、変更後の前記カソード極に酸化剤を供給すると共に、変更後の前記アノード極に燃料を供給して発電を再開する発電再開工程を行うことを特徴とする燃料電池の運転方法。

**【請求項 2】**

電解質膜と前記電解質膜を挟む共に触媒金属を担持したアノード極及びカソード極とをもつ膜電極接合体を搭載する電池モジュールを有する燃料電池を運転する燃料電池の運転方法において、

前記カソード極に酸化剤を供給すると共に、前記アノード極に燃料を供給して発電し、時間が経過したら前記電池モジュールの表裏を反転させて、反転前の前記アノード極をカソード極に変更すると共に、反転前の前記カソード極を前記アノード極に変更する変更操作を行い、

前記変更操作後に、変更後の前記カソード極に酸化剤を供給すると共に、変更後の前記アノード極に燃料を供給して発電を再開する発電再開工程を行うことを特徴とする燃料電池の運転方法。

**【請求項 3】**

電解質膜と前記電解質膜を挟む共に触媒金属を担持したアノード極及びカソード極とをもつ膜電極接合体を搭載する燃料電池を運転する燃料電池の運転方法において、

前記カソード極に酸化剤を供給すると共に、前記アノード極に燃料を供給して発電し、時間が経過したら、燃料電池で運転される負荷の端子の極性を反転させ、且つ、前記アノード極と前記カソード極とで酸化剤と燃料との供給を切り替える変更操作を行い、燃料電池で発電される電流方向を反転させることを特徴とする燃料電池の運転方法。

**【請求項 4】**

請求項 1～請求項 3 のうちのいずれか一項において、前記変更操作は定期的または不定期的に行われることを特徴とする燃料電池の運転方法。

**【請求項 5】**

請求項 1～請求項 4 のうちのいずれか一項において、前記アノード極及び前記カソード極は同一または同系の触媒金属を有しており、且つ、変更前の前記アノード極の触媒金属担持量を相対表示で 100 とすると、変更前の前記カソード極の触媒金属担持量は 75～125 に設定されていることを特徴とする燃料電池の運転方法。

**【請求項 6】**

請求項 1～請求項 5 のうちのいずれか一項において、変更前のカソード極のガス配流板、変更前のアノード極のガス配流板が設けられており、且つ、変更前の前記アノード極のガス配流板における圧損を 100 と相対表示するとき、変更前の前記カソード極における圧損は 75～125 に設定されていることを特徴とする燃料電池の運転方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】燃料電池の運転方法

【技術分野】

【0001】

本発明は高い出力を維持するのに有利な燃料電池の運転方法に関する。

【背景技術】

【0002】

燃料電池では、使用時間が経過するにつれて、燃料電池の性能が次第に低下してしまう。従来、燃料電池を通常運転させる前に、所定電流密度より大きな電流密度をもつ電流を流し、燃料電池の出力を向上させる方法、つまり、所謂慣らし運転が行われている。慣らし運転は、運転初期時に電解質膜を濡らすことを意図している。カソード極に供給する酸化剤として純酸素ガスを用い、電流密度をできるだけ大きく、時間も出来るだけ長く、慣らし運転がした方が、セル電圧を向上させる効果は顕著に現れる。

【0003】

しかし、上記した慣らし方法によれば、時間がかかるだけではなく、大電流で運転するため、大電流運転によって引き起こされるフラッディング (flooding) 及び大量な発熱によって、電解質膜へのダメージも懸念される。フラッディング (flooding) とは、カソード極に生成された水によってカソード極の流路が詰まることをいう。このような不具合を有するため、上記した方法によれば、燃料電池が有する固有能力を効果的に引き出せるかは必ずしも明確ではない。

【0004】

特許文献1には、燃料電池構成材料からの金属イオンまた大気に含まれている金属イオンが電解質膜にトラップされると、電解質膜のイオン伝導性が低下し、発電性能が低下することに着目し、水素ガスよりも還元力の強い還元剤を含む劣化回復用流体を電解質膜に接触させることにより、電解質膜に付着した金属イオンを取り除き、燃料電池の劣化を回復させる方法が開示されている。

【0005】

また、特許文献2には、強い還元剤の代わりにキレート剤を用いることにより、電解質膜中の金属イオンとキレート錯体を形成させ、このキレート錯体を電解質膜外に抽出して、電解質膜から金属イオンを除去する技術が開示されている。

【0006】

また、特許文献3には、高電流密度で負荷をかけて電池内に堆積した不純物イオンを電解質から追い出し、電極反応の生成水に混じって電池外へ排出させたり、燃料極と空気極とでガスの供給を入れ替え、電流方向を逆転させ、不純物イオンが進入してきた方向へ逆に移動させて排出したり、酸性液で洗浄し、水素イオンと置換する形で外部へ排出する技術が開示されている。

【特許文献1】特開2000-260453

【特許文献2】2000-260455

【特許文献3】特開2003-123812

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしこれらの方法では、時間がかかるだけではなく、あくまでも性能低下要因の一つだけを取り除いたことに留まる。下記に述べる発明者等の実験によれば、燃料電池を活性化するには、電解質膜を濡らす以上に、製造段階或いは放置段階で触媒金属である白金粒子の表面に生成された白金の酸化物、或いは、水酸化物又はその他の不純物を還元できるかどうかはその効果を大きく左右するポイントであることが分かった。従って、上記した公報技術だけでは、燃料電池の固有能力を全部引き出せるかは疑問である。

【0008】

本発明は上記した実情に鑑みてなされたものであり、燃料電池の性能が低下するときで

あっても、燃料電池の性能の回復を図る燃料電池の運転方法を提供することを課題とするにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者は、電解質膜と電解質膜を挟むと共に触媒金属を担持したアノード極及びカソード極とをもつ膜電極接合体を複数積層した固体高分子型の燃料電池と、周波数応答解析器とも呼ばれるインピーダンスアナライザーとを用い、電気化学的な交流インピーダンス法により燃料電池の活性化についての解析を進めている。解析結果を進めた結果、本発明者は、電解質膜を濡らす濡らし効果も賦活処理には有効であるものの、それだけでは充分ではなく、賦活処理の際にカソード極の電位をできる限り低くすること、つまり、水素の酸化・還元系の標準電極電位である 0 ボルト近傍に近づけることが、発電反応で劣化したカソード極が回復し易いことを見いだした。

【0010】

カソード極の電位をできる限り低くすれば、カソード極の電位が回復し易い理由としては、必ずしも明確ではないものの、インピーダンス解析より次のように推察される。即ち、燃料電池の発電運転或いは発電運転の停止中において、カソード極における触媒金属の表面で起こっている触媒金属自身の酸化、或いは、その他の強い吸着種の吸着は、燃料電池の性能低下の大きな要因であると推察される。従って、カソード極の電位を定期的にまたは不定期的に、0.5 V 以下（0 ボルト付近）に人為的により設定すれば、カソード極における表面の酸化物または吸着種の除去を進行させることができ、カソードとなる電極における触媒金属の固有反応活性を維持、回復させることができ、燃料電池の性能低下の防止、或いは低下した性能特性の回復を図ることができる。

【0011】

そこで上記した観点に基づいて、本発明者は、発電反応時においてはカソード極の電位は高いものの、アノード極の電位（発電反応時における電位が低く、0 ボルト付近）が低いことに着目し、発電反応により劣化が進行したカソード極の電位を低下させるには、次の（1）～（3）が有効であることを知見し、知見に基づいて本発明を開発した。

（1）膜電極接合体の表裏を反転させ、反転前のアノード極をカソード極に変更すると共に、反転前のカソード極をアノード極に変更し、変更した状態で発電を再開する。

（2）膜電極接合体を搭載する電池モジュールの表裏を反転させ、膜電極接合体の表裏を反転させ、反転前のアノード極をカソード極に変更すると共に、反転前のカソード極をアノード極に変更し、変更した状態で発電を再開する。

（3）アノード極とカソード極とで酸化剤と燃料との供給を切り替える変更操作を行えば、変更操作前のアノード極をカソード極に変更できると共に、変更操作前のカソード極をアノード極に変更でき、変更した状態で発電を再開する。

【0012】

（1A）第1発明に係る燃料電池の運転方法は、電解質膜と電解質膜を挟む共に触媒金属を担持したアノード極及びカソード極とをもつ膜電極接合体を搭載する燃料電池を運転する燃料電池の運転方法において、

カソード極に酸化剤を供給すると共に、アノード極に燃料を供給して発電し、

時間が経過したら膜電極接合体の表裏を反転させて、反転前のアノード極をカソード極に変更すると共に、反転前のカソード極をアノード極に変更する変更操作を行い、

変更操作後に、変更後のカソード極に酸化剤を供給すると共に、変更後のアノード極に燃料を供給して発電を再開する発電再開工程を行うことを特徴とするものである。

【0013】

膜電極接合体の表裏を反転させて、反転前のアノード極をカソード極に変更すると共に、反転前のカソード極をアノード極に変更する変更操作を行ない、発電を再開すれば、発電再開後には、反転前のカソード極がアノード極に変更されている。このため、反転前のカソード極における電位がアノード極として使用されることにより低くなる。これにより反転後の発電は賦活処理と同様の機能を奏する。従って、新しくアノード極となった反転

前のカソード極において電気化学的な還元反応（触媒金属酸化物及び触媒表面の吸着種等の還元反応）が進行し易くなると推察される。

【0014】

(2A) 第2発明に係る燃料電池の運転方法は、電解質膜と前記電解質膜を挟む共に触媒金属を担持したアノード極及びカソード極とをもつ膜電極接合体を搭載する電池モジュールを有する燃料電池を運転する燃料電池の運転方法において、

カソード極に酸化剤を供給すると共に、アノード極に燃料を供給して発電し、

時間が経過したら電池モジュールの表裏を反転させて、反転前のアノード極をカソード極に変更すると共に、反転前のカソード極をアノード極に変更する変更操作を行い、

変更操作後に、変更後のカソード極に酸化剤を供給すると共に、変更後のアノード極に燃料を供給して発電を再開する発電再開工程を行うことを特徴とするものである。

【0015】

膜電極接合体を搭載する電池モジュールの表裏を反転させ、膜電極接合体の表裏を反転させれば、反転前のアノード極をカソード極に変更でき、反転前のカソード極をアノード極に変更できる。この状態で発電を再開すれば、発電再開後には、反転前のカソード極における電位がアノード極として使用されることにより低くなる。これにより反転後の発電は、賦活処理と同様の機能を奏する。従って、新しくアノード極となった反転前のカソード極において、電気化学的な還元反応（触媒金属酸化物及び触媒金属表面の吸着種等の還元反応）が進行し易くなると推察される。

【0016】

(3A) 第3発明に係る燃料電池の運転方法は、電解質膜と電解質膜を挟む共に触媒金属を担持したアノード極及びカソード極とをもつ膜電極接合体を搭載する燃料電池を運転する燃料電池の運転方法において、

カソード極に酸化剤を供給すると共に、アノード極に燃料を供給して発電し、時間が経過したら、燃料電池で運転される負荷の端子の極性を反転させ、且つ、アノード極とカソード極とで酸化剤と燃料との供給を切り替える変更操作を行い、燃料電池で発電される電流方向を反転させることを特徴とするものである。

【0017】

アノード極とカソード極とで酸化剤と燃料との供給を切り替える変更操作を行なえば、膜電極接合体の表裏を反転させる場合と同様に、変更操作前のアノード極をカソード極に変更できると共に、変更操作前のカソード極をアノード極に変更できる。このように変更操作を行った状態で発電を再開すれば、反転前のカソード極における電位が新しくアノード極として使用されることにより低くなる。これにより反転後の発電は、賦活処理と同様の機能を奏する。従って、新しくアノード極となった反転前のカソード極において、電気化学的な還元反応（触媒金属酸化物及び触媒金属表面の吸着種等の還元反応）が進行し易くなると推察される。

【発明の効果】

【0018】

燃料電池の性能が低下するときであっても、カソード極の劣化を回復させることができ、燃料電池の性能の回復を図る燃料電池の運転方法を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

アノード極及びカソード極は触媒金属を有する。触媒金属の組成については、アノード極及びカソード極において同系または同一のものをを用いることができる。これによりアノード極及びカソード極を反転により互いに入れ替えたとしても、あるいは、酸化剤と燃料とのガスの供給を入れ替えたとしても、対処することができる。またアノード極及びカソード極における触媒金属担持量については、同程度とすることができる。ここで、反転前のアノード極における触媒金属担持量を100と相対表示するとき、反転前のカソード極における触媒金属担持量としては75～125とすることができ、殊に80～120、90～110、95～105とすることができ、これにより膜電極接合体や燃料電池モジ

ユールを反転させてアノード極及びカソード極を互いに入れ替えたとしても、あるいは、酸化剤と燃料とのガスの供給を入れ替えたとしても、発電性能の変動を抑制することができる。

#### 【0020】

ガス配流板が設けられている場合には、変更前のアノード極のガス配流板及び変更前のカソード極のガス配流板については、圧損は同じ程度とすることができる。これによりアノード極及びカソード極を互いに入れ替えたとしても、あるいは、ガスの供給を入れ替えたとしても、対処し易い。変更前のアノード極のガス配流板については圧損を100と相対表示するとき、反転前のカソード極における圧損としては75～125とすることができる、殊に80～120、90～110、95～105とすることができる。圧損は、ガス入口からガス出口に到達するまで低下するガス圧力をいう。

#### 【実施例】

#### 【0021】

(交流インピーダンス法による解析)

本発明者は、電解質膜と電解質膜を挟むと共に触媒金属を担持したアノード極及びカソード極とをもつ膜電極接合体を複数積層した固体高分子型の燃料電池と、周波数応答解析器とも呼ばれるインピーダンスアナライザーとを用い、電気化学的な交流インピーダンス法により燃料電池の活性化についての解析を進めた。電気化学的な交流インピーダンス法は、電気化学反応系を電気回路に置き換えた等価回路で行ったモデル試験である。以下に、モデル試験における交流インピーダンス法による解析の代表例を示す。この場合、アノード極には純水素ガス(圧力:常圧)を供給し、カソード極には空気(常圧)を供給した。

#### 【0022】

この解析によれば、従来技術に相当する慣らし運転と、本発明者が開発した新規な賦活処理とを一連の発電運転において行った。この解析結果を図1及び図2に示す。

#### 【0023】

従来技術に相当する慣らし運転では、純水素ガス(圧力:常圧)をアノード極に供給すると共に空気(圧力:常圧)をカソード極に供給し、電流密度を $0.5 \text{ アンペア} / \text{cm}^2$ と大電流化(特性線A6)させた。賦活処理では、アノード極及びカソード極が電気的に結線された状態で、純水素ガス(圧力:常圧)をアノード極に供給すると共に、非酸化性ガスとして窒素ガス(圧力:常圧)をカソード極に供給し、電流密度を $0.38 \text{ アンペア} / \text{cm}^2$ (特性線A8)とし、カソード極の電位を0ボルト付近に低下させることにより行った。

#### 【0024】

図1において特性線V5～V9は電圧を示し、特性線A5～A9は電流を示す。図1の特性線A5、特性線V5は燃料電池の発電を立ち上げたときの状態を示す。図1の特性線A6、特性線V6は立ち上げ後に従来技術に相当する慣らし運転をしている状態を示す。図1に示す○のプロットはCole-Cole Plotを作製するときに表示されるマークである。図1の特性線A7、特性線V7は、従来の慣らし運転後に発電運転をしている状態を示す。図1の特性線A8、特性線V8は、カソード極の電位を0ボルト付近(約0.005ボルト)に低下させる新規な賦活処理を行っている状態を示す。

#### 【0025】

図1に示すように、特性線V8に示すようにセル電圧がプラス領域で0ボルト近傍(約0.005ボルト)とされた賦活処理を実行しているときには、このセル電圧はカソード極とアノード極との差の電位であり、アノード極は0ボルトと見なされるため、実質的にカソード極の電位となる。

#### 【0026】

図1の特性線A9、特性線V9は、賦活処理の後に通常の発電運転をしている状態を示す。図1の特性線V7(賦活処理前)と特性線V9(賦活処理後)との比較から理解できるように、上記した賦活処理を行なったときには、従来技術の慣らし運転を行ったときよ



りも、 $\Delta V_b$  (図1参照) 高くなることが確認され、活性化効果が認められた。なお、図1に示す試験によれば、電流密度は  $0.38 \text{ アンペア} / \text{cm}^2$  と高めであるため、セル電圧は本来的には高くでにくい特性を有するにもかかわらず、 $\Delta V_b$  の増加が認められた。

#### 【0027】

図1において、Point 1は、従来技術に相当する慣らし運転前を示す。Point 2は、従来技術に相当する慣らし運転後で、賦活処理を行う前を示す。Point 3は上記賦活処理を行った後を示す。Point 1、Point 2、Point 3について、電気化学インピーダンス法により解析を行った。図2は電気化学インピーダンス法による解析結果 (Cole-Cole Plot) を示し、複素平面として表示している。電気化学におけるインピーダンス  $Z$  は次の (1) 式のように、実数成分  $R_e$  と虚数成分  $I_m$  とを有する複素量として表される。

#### 【0028】

インピーダンス  $Z = R + j I_m \cdots (1)$

図2の横軸はインピーダンスの実数成分を意味し、図2の縦軸はインピーダンスの虚数成分を意味する。図2の横軸に示されている『 $5.00E-03$ 』は、 $5.00 \times 10^{-3}$  を意味する。図2の縦軸に示されている『 $-5.00E-04$ 』は、 $-5.00 \times 10^{-4}$  を意味する。図2に示すように、従来技術に相当する慣らし運転前 (Point 1) においては、セル抵抗は  $S_{11} - S_0$  に相当し、カソード極における電極反応の反応抵抗は  $S_{21} - S_{11}$  に相当し、カソード極における電極反応の反応抵抗は相対的に大きかった。また図2に示すように、燃料電池に対して従来技術に相当する慣らし運転 (電流密度:  $0.5 \text{ アンペア} / \text{cm}^2$  にすること) を実施した後 (Point 2) においては、セル抵抗は  $S_{12} - S_0$  に相当し、その電極反応の反応抵抗は  $S_{22} - S_{12}$  に相当し、Point 1の場合よりもセル抵抗及び電極反応の反応抵抗は小さくなっていた。これは、燃料電池の従来技術に相当する慣らし運転により電解質膜の含水量が次第に増加し、カソード極の反応活性が向上したためと推察される。

#### 【0029】

更に図2に示すように、カソード極を0ボルト付近に維持する新規な賦活処理を燃料電池に対して実施した後 (Point 3) においては、セル抵抗は  $S_{13} - S_0$  に相当し、電極反応の反応抵抗は  $S_{23} - S_{13}$  に相当し、セル抵抗がほとんど変わらないのに対し、その電極反応の反応抵抗は  $\Delta S$  相当分更に小さくなっていたことが解析された。

#### 【0030】

図1及び図2に示す上記解析結果等を進めた結果、本発明者は、電解質膜を濡らす濡らし効果も燃料電池の活性化には有効であるものの、それだけでは充分ではなく、賦活処理の際にカソード極の電位をできる限り低くすること、つまり、水素の酸化・還元系の標準電極電位である0ボルト近傍に近づけることが燃料電池の活性化のために有効であり、カソード極の劣化が回復し易いことを見いだした。この理由としては、必ずしも明確ではないものの、次のように推察される。即ち、カソード極の電位が低下することにより、カソード極において他の電気化学的な還元反応 (触媒金属酸化物及び触媒金属表面の吸着種等の還元反応) が進行し易くなるためと推察される。

#### 【0031】

そこで本発明者は、前述したように、発電反応時にはカソード極の電位は高いものの、アノード極の電位が低いことに着目し、発電反応により劣化されたカソード極の電位を低下させるには、次の (1) ~ (3) が有効であることを知見した。

(1) 膜電極接合体の表裏を反転させ、反転前のアノード極をカソード極に変更すると共に、反転前のカソード極をアノード極 (発電反応時における電位が低く、0ボルト付近) に変更すること。これを実施例1とした。

(2) 膜電極接合体を搭載する電池モジュールの表裏を反転させ、膜電極接合体の表裏を反転させ、反転前のアノード極をカソード極に変更すると共に、反転前のカソード極をアノード極に変更すること。これを実施例2とした。

(3) アノード極とカソード極とで酸化剤と燃料との供給を互いに切り替える変更操作を



行なえば、反転前のアノード極をカソード極に変更すると共に、反転前のカソード極をアノード極になること。これを実施例 3 とした。

#### 【0032】

##### (実施例 1)

以下、本発明の実施例 1 を図 3、図 4 を参照して具体的に説明する。先ず、重量で、1000g の水に、300g のカーボンブラックを混入した。攪拌機を用いて十分間攪拌してから、ダイキン工業株式会社製のテトラフルオロエチレン（以下 PTFE という）の含有濃度が 60% のディスパージョン原液（商品名：POLYFLON D1 グレード）を 250g 添加し、更に十分間攪拌して、カーボンインクを作った。このカーボンインクにカーボンペーパー（東レ株式会社製、トレカ TGP-060、厚さ 180  $\mu\text{m}$ ）を投入して、十分に前記 PTFE 処理液を含浸させた。次に 80℃ の温度に保った乾燥炉で余分な水分を蒸発させた後、焼結温度 30℃ で 60 分保持して、PTFE を焼結し撥水カーボンペーパーを作製した。

#### 【0033】

次に、白金担持濃度が 56 wt% の白金担持カーボン触媒（田中貴金属工業株式会社製、TEC10E60E、以下 Pt/C）12g と、5 wt% 濃度のイオン交換樹脂溶液（旭化成工業株式会社製、SS-1080）106g と、水 23g と、成形助剤としてのイソプロピルアルコール 23g とを十分に混合し、触媒ペーストを形成した。この触媒ペーストをドクターブレード法によりフッ素樹脂シートに塗布して触媒層を形成した後、触媒層を乾燥させ、酸化剤電極シートとした。この場合、触媒金属担持量としては約 0.6 mg/cm<sup>2</sup> とした。また、同様な法で燃料電極シートを形成した。燃料電極シートについては、触媒金属の組成、触媒金属担持量は、酸化剤電極シートの場合と同じものとした。ここで、燃料電極はアノード極を意味し、酸化剤電極はカソード極を意味する。厚みが 25  $\mu\text{m}$  のイオン交換膜（デュポン社製、Nafion 111）を固体高分子型の電解質膜として用いた。そして触媒層の表面と電解質膜の表面とが接するように、上記の酸化剤電極シート及び燃料電極シートで固体高分子型の電解質膜を挟んで積層体を形成した。更に 150℃、10 MPa、一分間で積層体をホットプレスし、電解質膜の表面に触媒層を転写した。その後、積層体のフッ素樹脂シートを剥がした。

#### 【0034】

このように形成したアノード極 104 及びカソード極 106 で固体高分子型の電解質膜を挟持し、その後、140℃、8 MPa、三分間でホットプレスし、膜電極接合体 102 (MEA) を作成した。膜電極接合体 102 (MEA) は、図 3 に示すように、電解質膜 101 をアノード極 104 及びカソード極 106 で挟持することにより構成されている。

#### 【0035】

この膜電極接合体 102 によれば、図 3 に示すように、またアノード極 104 は、ガス拡散機能を有する多孔質のガス拡散層 301 と、ガス拡散層 301 のうちに電解質膜 101 に対面する触媒金属を担持する触媒層 302 とを有する。カソード極 106 は、ガス拡散機能を有する多孔質のガス拡散層 305 と、ガス拡散層 305 のうちに電解質膜 101 に対面する触媒金属を担持する触媒層 306 とを有する。本実施例によれば、アノード電極 104 における触媒層とカソード極 106 における触媒層とについては、触媒金属の組成、触媒金属担持量は同じものとした。

#### 【0036】

このような膜電極接合体 102 (MEA) のアノード極 104 に対面するように、ガス配流機能を有する燃料ガス供給用のガス配流板 200 を組み付けると共に、酸化剤ガス供給用のカソード極 106 に対面するように、ガス配流機能を有するガス配流板 202 を組み付け、単セルの電池を構成した。この電池を用いて発電を行った。この場合、セル温度 75℃、空気極であるカソード極 106 に酸化剤ガスとして空気（利用率 40%）を供給すると共に、燃料極であるアノード極 104 に燃料ガスとして純水素ガス（利用率 90%）をそれぞれ常圧で供給した。そして、セル電圧を 0.05 V に設定して定電位で 5 分間放電した後、0.38 A/cm<sup>2</sup> で通常発電実験を行った。

## 【0037】

発電が10時間経過した後、発電を中止した。そして、アノード極104のみに窒素ガスを供給してパージ用ガスとしてアノード極104側のみに封入し、窒素パージを行なった。窒素パージするのは、燃料ガスを追い出し、燃料ガスと酸化剤ガスとが混ざらないようにするためである。その後、膜電極接合体102をこれの表裏が反転するように引っくり返した。これにより図4に示すように、反転前のアノード極104をカソード極106に変更し、カソード極106をアノード極104に変更した。そして10時間経過後に、変更後のアノード極側のみにパージ用ガスとして窒素でパージした。10時間経過させるのは、従来例に相当する比較例の条件に合わせるためである。その後、図4に示す変更後のカソード極106B（変更前のアノード極104に相当）に酸化剤ガスとして空気（利用率40%）を供給すると共に、図4に示す変更後のアノード極104B（変更前のカソード極106に相当）に燃料ガスとして純水素ガス（利用率90%）をそれぞれ常圧で供給し、これにより発電を再開した。

## 【0038】

更に、再開した発電が10時間経過すると、発電を中止し、変更後のアノード極104Bのみに窒素をパージ用ガスとして供給し窒素パージした。その後、膜電極接合体102をこれの表裏が反転するように再び引っくり返した。そして変更した状態で発電を再開した。このような変更操作を繰り返すことにより合計500時間の発電を行い、一時間あたりのセル平均電位低下速度として算出した。セル平均電位低下速度は小さく、後述の比較例に比べて良好であった。

## 【0039】

図3及び図4は実施例1のシステム図を示す。図3及び図4に示すように、燃料ガス通路1と酸化剤ガス通路3とパージガス通路6が設けられている。燃料ガス通路1には第1逆止弁10及び開閉弁12が直列に設けられている。酸化剤ガス通路3には第2逆止弁13及び第2開閉弁14が直列に設けられている。パージガス通路6には第3開閉弁16が設けられている。なお、燃料ガス通路1と酸化剤ガス通路3とパージガス通路6を繋ぐ通路19が設けられ、燃料ガスが酸化剤ガス通路3側に向かうことを抑える逆止弁19aが設けられ、且つ、酸化剤ガスが燃料ガス通路1側に向かうことを抑える逆止弁19bが設けられている。

## 【0040】

発電時には、図3に示すように、第3開閉弁16を閉鎖してパージガス通路6を遮断した状態で、第1開閉弁12のポート12a、12bを開放させることにより、燃料ガス通路1の燃料ガスをガス配流板200を介してアノード極104に供給する。また、第2開閉弁14のポート14a、14bを開放させることにより、酸化剤ガス通路3の酸化剤ガスをガス配流板202を介してカソード極106に供給する。これにより発電を行う。発電の際には、膜電極接合体102及び配管において、燃料ガスと酸化剤ガスとが混合しないようにする必要がある。なお、パージガス通路6のパージ用ガス（窒素ガス）をアノード極104に供給するときには、第2開閉弁14を閉鎖した状態で、第3開閉弁16のポート16a、16bを開放させると共に、第1開閉弁12のポート12a、12bを開放させ、これによりパージ用ガスをアノード極104に供給することができる。またパージガス通路6のパージ用ガスを反転前のカソード極106に供給するときには、第1開閉弁12を閉鎖した状態で、第3開閉弁13のポート16a、16bを開放させると共に、第2開閉弁14のポート14a、14bを連通させ、これによりパージ用ガスを反転前のカソード極106に供給することができる。

## 【0041】

本実施例に係る膜電極接合体102（MEA）によれば、カソード極106における触媒層、アノード極104における触媒層については、触媒金属の組成、触媒金属担持量は互いに同程度とされている。このため、膜電極接合体102の表裏を反転させることにより、反転前のアノード極104をカソード極106に変更すると共に、反転前のカソード極106をアノード極104に変更する変更操作を行ったとしても、変更操作前後におけ

る発電性能の変動は基本的には抑制されている。

【0042】

更にガス配流板 200, 202 の圧損は互いに同程度とされているため、膜電極接合体 102 の表裏を反転させて、反転前のアノード極 104 をカソード極 106 に変更すると共に、反転前のカソード極 106 をアノード極 104 に変更する変更操作を行ったとしても、発電性能の変動は基本的にはない。なお本実施例によれば、膜電極接合体 102 の表裏を反転させる変更操作を行なうものの、燃料ガス及び酸化剤ガスの流路の切替操作はない。

【0043】

(実施例 2)

実施例 1 で作製した膜電極接合体 102 の単セルを複数個組み付けて燃料電池モジュール 100 (図 5 参照) を構成した。実施例 2 についても、実施例 1 と基本的には同様な条件で発電を行った。燃料電池モジュール 100 のカソード極 106 に酸化剤ガスとして空気 (利用率 40%) を供給すると共に、燃料電池モジュール 100 のアノード極 104 に燃料としての純水素ガス (利用率 90%) を供給して発電した。発電が 10 時間経過した後、燃料電池モジュール 100 の発電を中止した。そして、燃料電池モジュール 100 のアノード極 104 のみに窒素を供給してアノード極 104 側のみを窒素によりパージした。その後、燃料電池モジュール 100 をこれの表裏が反転するように引っくり返した。これにより反転前のアノード極 104 をカソード極 106 に変更し、カソード極 106 をアノード極 104 に変更した。

【0044】

そして 10 時間経過後に、変更後のアノード極 104 側のみを窒素によりパージした。その後、変更後のカソード極 106 (変更前のアノード極 104) に酸化剤ガスとして空気 (利用率 40%) を供給すると共に、変更後のアノード極 104 (変更前のカソード極 106) に燃料ガスとして純水素ガス (利用率 90%) をそれぞれ常圧で供給し、発電を再開した。

【0045】

更に、再開した発電が 10 時間経過すると、発電を中止した。そして、変更後のアノード極 104 のみに窒素を供給して変更後のアノード極 104 側のみを窒素によりパージした。その後、燃料電池モジュール 100 をこれの表裏が反転するように再び引っくり返し、発電を再開した。発電の際には、燃料電池モジュール 100 及び配管において、燃料ガスと酸化剤ガスとが混合しないようにする必要がある。

【0046】

上記の操作を繰り返すことにより、実施例 1 と同様に、合計 500 時間の発電を行い、一時間あたりのセル平均電位低下速度として算出した。本実施例のセル平均電位低下速度は小さく、比較例に比べて良好であった。この燃料電池モジュール 100 によれば、実施例 1 の場合と同様に、カソード極 106 における触媒層、アノード極 104 における触媒層については、触媒金属の組成、触媒金属担持量は同程度とされている。ガス配流板 200, 202 の圧損は同程度とされているため、このため、膜電極接合体 102 の表裏を反転させて、反転前のアノード極 104 をカソード極 106 に変更すると共に、反転前のカソード極 106 をアノード極 104 に変更する変更操作を行ったとしても、変更操作前後における発電性能の変動は、基本的には抑制されている。なお本実施例によれば、燃料電池モジュール 100 の表裏を反転させる変更操作を行なうものの、燃料ガス及び酸化剤ガスの流路の切替操作はない。

【0047】

(実施例 3)

実施例 1 で作製した膜電極接合体 102 で単セルの電池を構成した。実施例 3 においても、実施例 1 と基本的には同様な条件で、つまり、セル温度 75℃、カソード極であるカソード極 106 に酸化剤ガスとして空気 (利用率 40%) を供給すると共に、アノード電極であるアノード極 104 に燃料ガスとして純水素ガス (利用率 90%) をそれぞれ常圧

で供給した。そして、セル電圧を 0.05 V に設定して定電位で 5 分間放電した後、 $0.38 \text{ A/cm}^2$  で通常発電実験を行った。発電を 10 時間行った後に、発電を中止し、アノード極 104 のみを窒素によりパージしてから発電工程を終了した。終了後に、10 時間放置した後、カソード極 106 にパージ用ガスとして窒素ガスを供給して窒素パージした。そしてアノード極 104 とカソード極 106 とでガスの供給を入れ替え、電流方向を逆転させた。つまり、入れ替え前のアノード極 104 に空気を供給すると共に、入れ替え前のカソード極 106 に純水素ガスを供給した。即ち、入れ替え前のアノード極 104 は入れ替え後にカソード極 106 として機能することになり、入れ替え前のアノード極 104 は入れ替え後にカソード極 106 として機能することになる。上記したようにカソード極 106 とでガスの供給を入れ替えることにより、発電される電流の方向を逆転させた。更に、膜電極接合体 102 での発電により運転される負荷の極性も、それに合わせて繋ぎ変えてから発電を再開した。発電の際には、膜電極接合体 102 及び配管において、燃料ガスと酸化剤ガスとが混合しないようにする必要がある。

#### 【0048】

上記した操作の繰り返しで合計 500 時間の発電を行い、一時間あたりのセル平均電位低下速度として算出した。本実施例のセル平均電位低下速度は小さく、良好であった。本実施例においても、実施例 1 の場合と同様に、カソード極 106 における触媒層、アノード極 104 における触媒層については、触媒金属の組成、触媒金属担持量は同程度とされている。ガス配流板 200, 202 の圧損は同程度とされている。このため、アノード極 104 及びカソード極 106 に対してガスの供給を入れ替えを行ったとして、入れ替えの前後における発電性能の変動は、基本的には抑制されている。

#### 【0049】

図 6 は実施例 3 のシステム図を示す。図 6 に示す燃料ガス通路 1 と酸化剤ガス通路 3 とパージガス通路 6 とが設けられている。燃料ガス通路 1 には第 1 逆止弁 10 及び第 1 三方弁 42 が設けられている。酸化剤ガス通路 3 には第 2 逆止弁 13 及び第 2 三方弁 44 が設けられている。パージガス通路 6 には開閉弁 16 が設けられている。第 1 三方弁 42 は第 2 連通路 22 で酸化剤ガス通路 3 に連通している。第 2 三方弁 44 は第 1 連通路 21 で燃料ガス通路 1 に連通している。

#### 【0050】

発電時には、第 1 三方弁 42 のポート 42c を閉鎖させると共にポート 42a, 42b を連通させることにより、燃料ガス通路 1 の燃料ガスをガス配流板 200 を介してアノード極 104 に供給する。また第 2 三方弁 44 のポート 44c を閉鎖させると共にポート 44a, 44b を連通させることにより、酸化剤ガス通路 3 の酸化剤ガスをカソード極 106 に供給する。パージガス通路 6 のパージ用ガスをアノード極 104 に供給するときには、第 1 三方弁 42 のポート 42c を閉鎖させると共に第 1 三方弁 42 のポート 42a, 42b を開放させることにより、パージ用ガスをアノード極 104 に供給する。またパージガス通路 6 のパージ用ガスをカソード極 106 に供給するときには、第 2 三方弁 44 のポート 44c を閉鎖させると共に第 2 三方弁 44 のポート 44a, 44b を開放させることにより、パージ用ガスをガス配流板 202 を介してカソード極 106 に供給する。

#### 【0051】

またガスの入れ替えを行うべく、燃料ガスをカソード極 106 に供給するときには、第 1 三方弁 42 のポート 42b を閉鎖させると共にポート 42a, 42c を開放させることにより、第 2 連通路 22 を介して燃料ガス通路 1 の燃料ガスをガス配流板 202 を介してカソード極 106 に供給する。ガスの入れ替えを行うべく、酸化剤ガスをアノード極 104 に供給するときには、第 2 三方弁 44 のポート 44b を閉鎖させると共にポート 44a, 44c を開放させることにより、第 1 連通路 21 を介して酸化剤ガス通路 3 の酸化剤ガスをアノード極 104 に供給する。

#### 【0052】

(比較例)

上記した実施例 1 で作製した膜電極接合体 102 により単セルの電池を構成し、実施例

1 と基本的には同様な条件で発電を行った。発電をしてから 10 時間後に、発電を中止し、アノード極 104 側のみを窒素によりパージしてから終了した。10 時間経過した後に発電を再開する。このように実施例 1 と同様に合計 500 時間の発電を行い、一時間あたりのセル平均電位低下速度として算出した。比較例のセル平均電位低下速度は実施例に比較して大きく、あまり良好ではなかった。この比較例では、発電運転中においては、アノード極 104 はアノード極のまま使用されて純水素ガスが供給されると共に、カソード極 106 はカソード極のまま使用されて空気が供給される。上記の結果から分かるように、実施例 1 ～実施例 3 の固体高分子電解質型燃料電池は、比較例に比べて、発電電圧の回復性があり、セル出力特性に優れていることが分かった。

#### 【0053】

(他の例)

上記した実施例によれば、燃料ガスとして純水素ガスを用いているが、改質ガスを用いても良い。この場合には、一酸化炭素の被毒を避けるため、アノード極 104 及びカソード極 106 における触媒金属としては白金-ルテニウム系とすることが好ましい。上記した実施例によれば、カソード極 106 用のガス拡散層の触媒層、アノード極 104 用のガス拡散層の触媒層については、触媒金属の組成、触媒金属担持量は同程度ものとしたが、これに限られるものではなく、両者に差をつけても良い。その他、本発明は上記し且つ図面に示した実施例のみに限定されるものではなく、要旨を逸脱しない範囲内で適宜変更して実施できるものである。

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0054】

本発明は車両用（自動車、トラック、バス、列車を含む）、定置用、ポータブル用等の燃料電池発電システムに利用することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0055】

【図 1】 慣らし運転前、慣らし運転中、賦活処理中、賦活処理後におけるセル電圧及び電流密度の変化を示すグラフである。

【図 2】 交流インピーダンス法により解析した結果を示し、慣らし運転前、慣らし運転後、賦活処理後における電解質膜の膜抵抗と電極反応の反応抵抗との変化を示すグラフである。

【図 3】 実施例 1 に係り、カソード極に酸化剤を供給すると共に、アノード極に燃料を供給して発電している状態を示すシステム図である。

【図 4】 実施例 1 に係り、膜電極接合体の表裏を反転させて、反転前のアノード極をカソード極に変更すると共に、反転前のカソード極をアノード極に変更する変更操作を行った状態で発電している状態を示すシステム図である。

【図 5】 実施例 2 に係り、燃料電池モジュールのカソード極に酸化剤を供給すると共に、アノード極に燃料を供給して発電している状態を示すシステム図である。

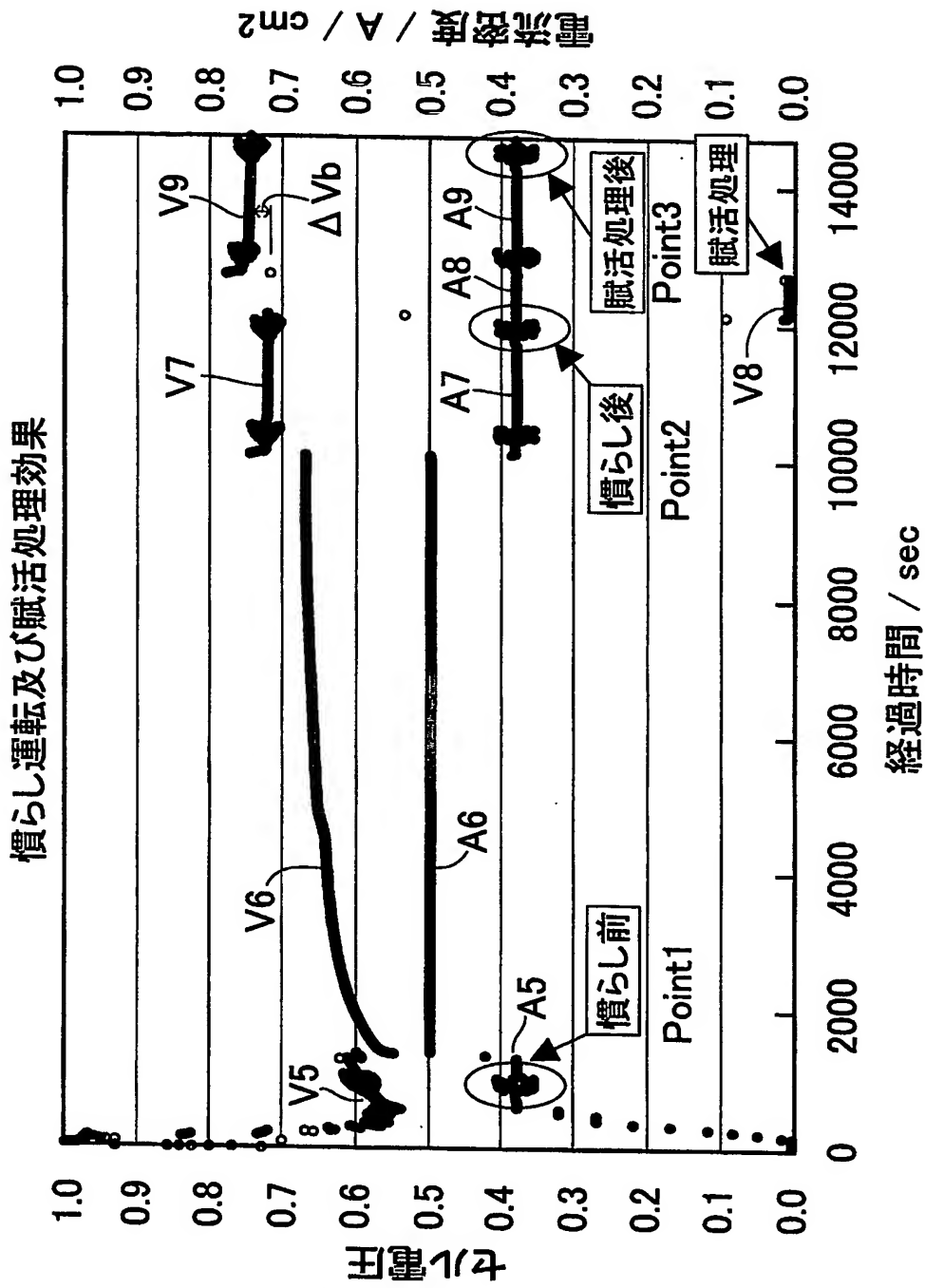
【図 6】 実施例 3 に係り、膜電極接合体のカソード極に酸化剤を供給すると共に、膜電極接合体のアノード極に燃料を供給して発電している状態を示すシステム図である。

#### 【符号の説明】

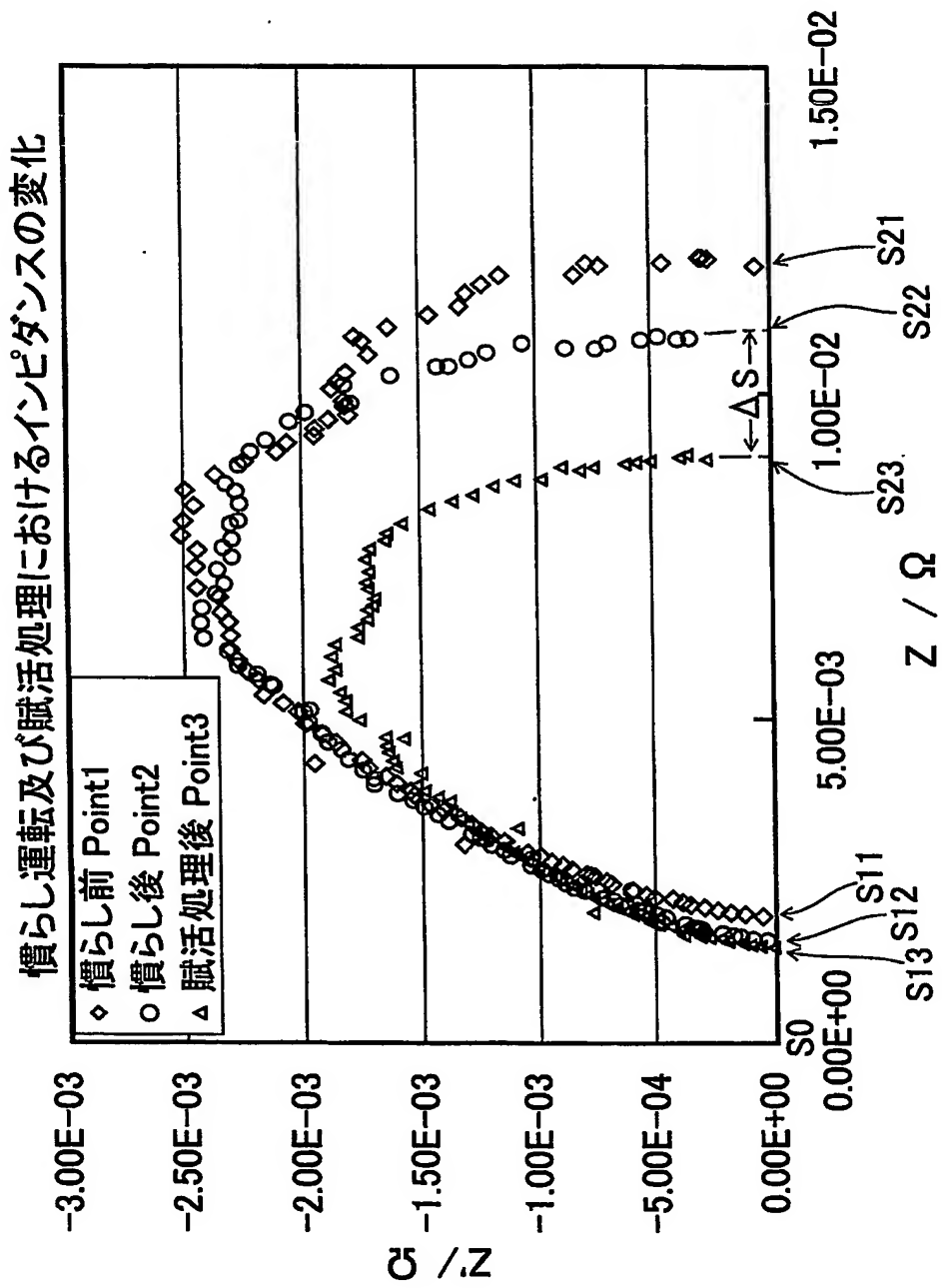
#### 【0056】

100 は燃料電池モジュール、101 は電解質膜、102 は膜電極接合体、104 はアノード極、106 はカソード極を示す。

【書類名】 図面  
【図1】

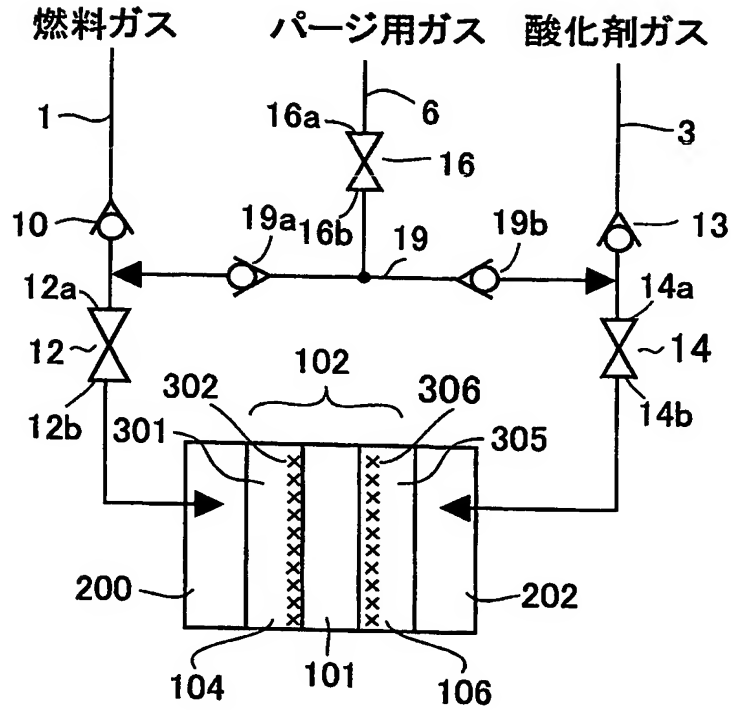


【図 2】

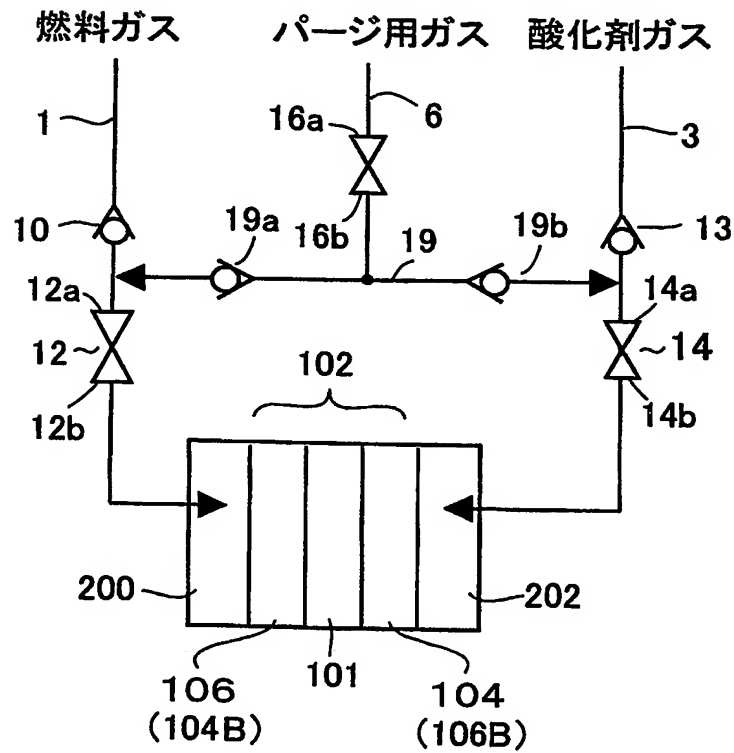




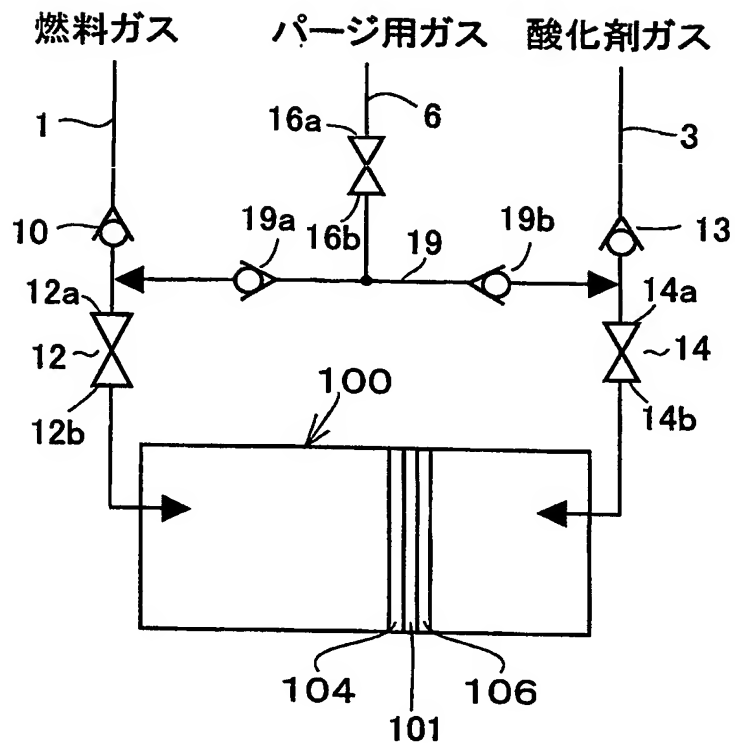
【図 3】



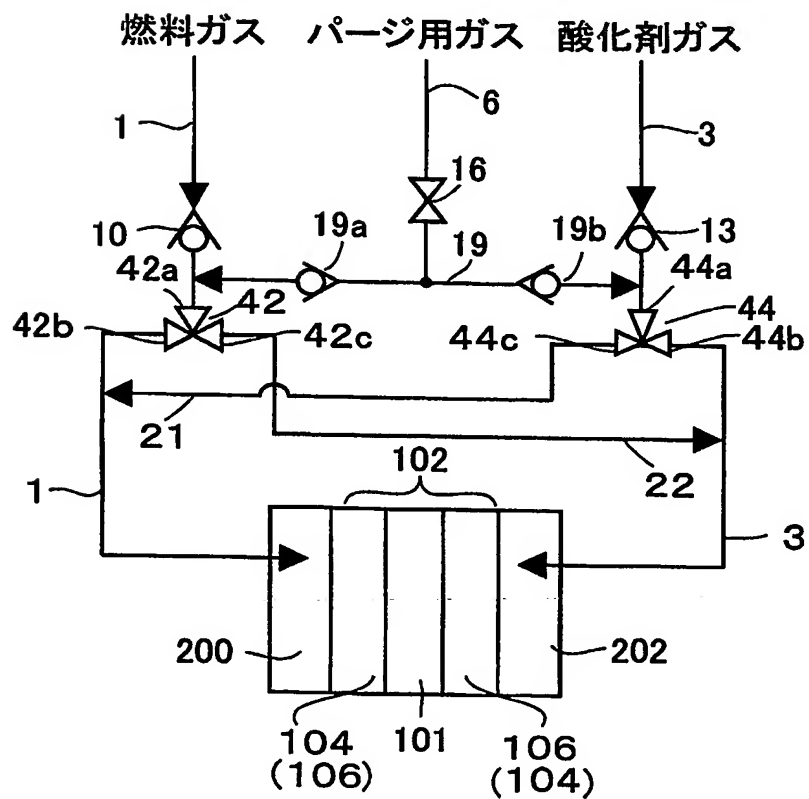
【図 4】



【図 5】



【図 6】



## 【書類名】要約書

## 【要約】

【課題】燃料電池の性能が低下するときであっても、燃料電池の性能の回復を図る燃料電池の運転方法を提供する。

【解決手段】電解質膜と電解質膜101を挟む共に触媒金属を担持したアノード極104及びカソード極106とをもつ膜電極接合体102を搭載する燃料電池を用いる。カソード極106に酸化剤を供給すると共に、アノード極104に燃料を供給して発電する。時間が経過したら膜電極接合体102の表裏を反転させて、反転前のアノード極104をカソード極に変更すると共に、反転前のカソード極106をアノード極に変更する変更操作を行う。変更操作後に、変更後のカソード極に酸化剤を供給すると共に、変更後のアノード極に燃料を供給して発電を再開する。

【選択図】図3

特願 2 0 0 3 - 2 7 4 8 1 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 0 0 1 1 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

愛知県刈谷市朝日町 2 丁目 1 番地

氏 名

アイシン精機株式会社